

Measurement system for testing of bipolar plates for PEM electrolyzers

Marko Petkovšek^{1*}, Peter Kosmatin¹, Ciril Zevnik², Danijel Vončina¹, Peter Zajec¹

¹ University of Ljubljana, Faculty of Electrical Engineering, Ljubljana, Slovenia

² Leonardo, d.o.o., Kranj

Extended abstract: The paper gives an insight into part of our research work in the field of hydrogen production by means of water electrolysis. With such approach, extremely pure hydrogen can be produced (purity above 99.99% is quite common). Furthermore, electrolyzers can produce hydrogen at high pressure (20 MPa or even more) without the use of additional compressors /1-3/. Since the electrolysis requires a source of high quality energy – i.e. electrical energy, the costs of the produced hydrogen from electrolyzers are relatively high. To minimize them, one can use electrical energy from conventional power plants during their off-peak hours. Alternatively, one can use electrical energy from renewable sources, like for instance from photovoltaic power plants /4/. We designed a measurement system for testing laboratory electrolyzers with key components being a polymer membrane for exchanging protons (PEM membrane) and a bipolar plate. The main focus in our research was to study the effect of types and forms of the distribution field and design methods for manufacturing of bipolar plates on the overall performance of the electrolysis. Firstly, we tested bipolar plates that were assembled together using the Metal-Core technology. For the anode and cathode, we used a metal foil of titanium and stainless steel, while the linkage between the final electrode and the inner copper layers was successfully solved by the use of a conductive adhesive (Ablebond). Despite relatively encouraging initial results, further testing of this type of bipolar plates was abandoned, due to a problematic titanium foil milling, flooding of internal cooling channels and leakages in parts where the conductive adhesive was applied. Further testing was then performed on bipolar plates that have been produced using high temperature pressing (prepreg) of pre-treated metal plates. We used a mesh of expanded titanium (anode) and a mesh of expanded stainless steel (cathode) as outer layers of the bipolar plate, which resulted in a pin-type of the distribution field. Furthermore, we modified the original rectangular shape of the distribution field into a more effective shape of a prolonged deltoid. By doing so, we minimized the lag of water and gases in the area of cell corners which resulted in a better efficiency of the electrolysis cell (during testing a current density of 0.8 A/cm² was measured). The latter can be furthermore improved if we use a PEM membrane with catalyst coating on both sides. In this way, the current density of 1 A/cm² can be achieved, which is directly reflected on the amount of the produced hydrogen.

Key words: electrolysis, PEM membrane, bipolar plate, hydrogen, distribution field

Merilni sistem za testiranje bipolarnih plošč PEM elektrolizne celice

Izvleček: V prispevku podajamo vpogled v del naših raziskov na področju generiranja vodika s postopkom elektrolize vode. V ta namen smo izdelali merilni sistem za testiranje laboratorijskih elektroliznih celic, katerih ključna sestavna dela sta polimerna membrana za izmenjavo protonov (PEM membrana) in bipolarna plošča. Prav slednja je bila predmet naših študij, saj smo analizirali vpliv vrste in oblike distribucijskega polja ter načina izdelave bipolarnih plošč na učinkovitost delovanja elektrolizne celice. Ob uporabi bipolarnih plošč, izdelanih po postopku lepljenja predhodno obdelanih kovinskih plošč, in z modificirano obliko distribucijskega polja ter uporabo PEM membrane brez katalizatorja smo tako dosegli gostoto toka do 0,8 A/cm². Glede na obetavne rezultate začetnih testiranj s katalizirano membrano pa pričakujemo, da bomo z modificiranim distribucijskim poljem dosegli še višjo gostoto toka in s tem večjo učinkovitost elektrolizne celice.

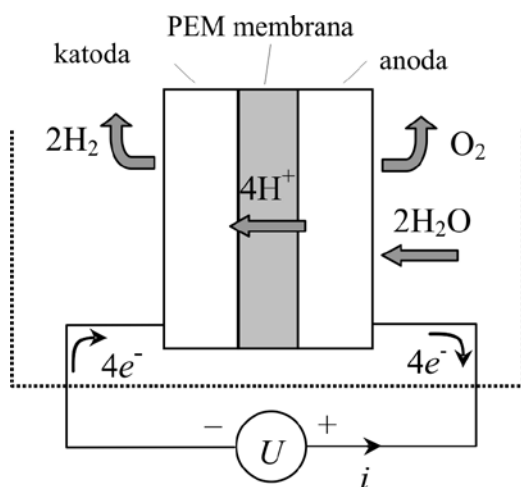
Ključne besede: elektroliza, PEM membrana, bipolarna plošča, vodik, distribucijsko polje

* Corresponding Author's e-mail: marko.petkovsek@fe.uni-lj.si

1. Uvod

Pridobivanje vodika s pomočjo elektrolize vode je dandanes precej uveljavljen postopek, še posebno v primerih, ko je zahtevana visoka stopnja čistosti. Poleg alkalne elektrolize tu prednjačijo predvsem elektrolizne celice s PEM polimerno membrano (PEM; Proton Exchange Membrane), kjer kot nečistoča pri postopku pridobivanja vodika nastopa takorekoč samo voda oziroma vodna para. S sodobnimi elektroliznimi celicami je tako možno proizvesti zahtevano količino vodika s čistostjo tudi nad 99,99%. Dodatna odlika PEM elektroliznega postopka v primerjavi z ostalimi postopki pa je možnost neposrednega visokotlačnega (večinoma do 20 MPa, lahko tudi več) shranjevanja nastalega plina brez dodatnih kompresijskih enot /1-3/. Ker pa je postopek elektroliznega pridobivanja vodika vezan na uporabo visokokvalitetne električne energije, je cena tako proizvedenega vodika relativno visoka. Proizvodne stroške je npr. možno znižati z delovanjem v času nizke tarife, druga možnost pa je uporaba električne energije iz obnovljivih virov – predvsem iz fotonapetostnih modulov /4/.

Princip delovanja elektrolizne celice je vezan na razpad molekul vode na vodik in kisik pod vplivom dovajane električne energije, ki se teoretično zgodi pri napetosti 1,23 V med anodno in katodno stranjo elektrolizne celice /5/. Na anodni strani (slika 1) dovajamo v elektrolizno celico vodo, ki se razcepi na vodikove protone (prodirajo skozi protonsko izmenljivo (PEM) membrano na katodno stran), kisik (O_2) in elektrone (omogočijo sklenitev električnega tokokroga, ki ga napaja vir napetosti U).



Slika 1: Princip delovanja PEM elektrolizne celice.

Reakcija na anodni strani je torej:



Na katodni strani pa se vodikovi protoni rekombinirajo z elektroni in tvorijo vodik (H_2):

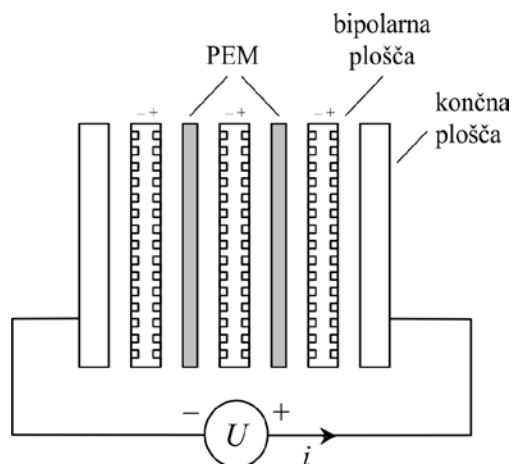


Celotno reakcijo lahko zapišemo kot:



Iz poteka kemijskih reakcij (npr. 2) je razvidno, da sta pri nastanku molekule plina vodika sodelovala dva elektrona. Slednje lahko upoštevamo pri oceni učinkovitosti elektrolizne celice, saj je količina proizvedenega vodika dejansko premosorazmerna pretečenemu naboju. Ker je velikost toka med elektroliznim postopkom odvisna od aktivne površine celice, na kateri poteka elektrolizna reakcija (površina PEM membrane), pogosto kot merilo učinkovitosti elektrolizne celice uporabljamo kar gostoto toka v A/cm^2 .

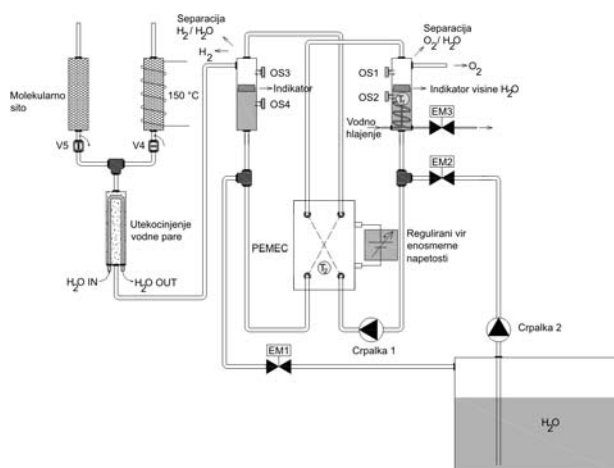
V praksi po navadi uporabljamo več v niz povezanih celic, s čimer povečamo zmogljivost elektrolizne enote. Pri tem je anodna stran prve celice povezana s katodno stranjo naslednje. V konstrukcijskem pogledu je nastali spoj dveh nasprotno nabitih elektrod sosednjih celic smiselno obravnavati skupaj, a ločeno od membranskega dela posamezne osnovne celice. Tako dobljeni sklop je zaradi različnih nabojev na obeh straneh poimenovan tudi bipolarna plošča in je poleg PEM membrane ključen elektromehanski element elektrolizne celice. Bipolarna plošča v elektrolizni celici tako omogoča dovod vode, distribucijo plinov (vodik, kisik) in povezovanje več osnovnih celic z namenom povečevanja moči elektrolizne enote in s tem količine proizvedenega vodika. Na sliki 2 je prikazana shema sestavljene elektrolizne celice z dvema PEM membranama in tremi bipolarnimi ploščami. Celica je na obeh straneh zaključena s končnima ploščama, na katerih sta nameščena tudi elektrodna priključka za napajalni vir.



Slika 2: Shema sestavljene elektrolizne celice.

2. Kontrolno-merilni sistem za testiranje PEM elektrolizne celice

Za kritično ovrednotenje uporabljenih komponent PEM elektrolizne celice (PEMEC) je pri testiranju delovanja treba imeti na razpolago ustrezno merilno okolje. S slednjim moramo zajeti več ključnih področij – od nadzora električnih parametrov elektroliznega postopka, zanesljive ločitve nastalih plinov od vode, nadzora temperature in tlaka izstopnih plinov med elektroliznim postopkom, pa vse do ustreznega krmiljenja vodnega pretoka na anodni strani in nadzora nivoja vode na katodni strani. Pri prehodu vodikovega protona skozi PEM membrano moramo namreč upoštevati, da skozi membrano dejansko prestopa vodikov proton skupaj s hidratno ovojnico – torej v obliki iona H_3O^+ . To pa pomeni, da sta z vsako nastalo molekulo plina H_2 na katodno stran prešli tudi dve molekuli vode z anodne strani. Posledica tega je seveda večji primanjkljaj vode na anodni strani in presežek vode na katodni. Za samostojno in dolgotrajno delovanje elektrolizna celica zato potrebuje krmilno-merilni sistem, ki zagotavlja konstantno enosmerno napetost med anodnim in katodnim priključkom celice, stalno prisotnost deionizirane vode tako v sami celici kot tudi v obeh separatorjih sistema in njeno hlajenje. Na sliki 3 je podana shema krmilno-merilnega sistema, ki smo ga uporabili pri testiranju bipolarnih plošč.



Slika 3: Kontrolno-merilni sistem PEM elektrolizne celice.

Zadostno količino deionizirane vode v testirani elektrolizni celici nadziramo posredno preko merjenja nivoja vode v obeh separatorjih. Na njih sta zato dodana dva optična senzorja (IR oddajna in sprejemna dioda), ki s pomočjo črpalke 2, elektromagnetnega ventila 2 in elektromagnetnega ventila 1 vzdržujeta količino razpoložljive vode znotraj nastavljenih meja. Če pade nivo vode v kisikovem separatorju v območje spodnjega

optičnega senzorja (OS2), vklopimo črpalko 2, hkrati pa odpremo tudi ventil EM2 in nivo vode začne naraščati. Ob doseženem nivoju, ki ga detektira zgornji senzor OS2, izklopimo črpalko 2 in ventil EM2. V vodikovem separatorju se med obratovanjem zaradi prehoda H_3O^+ ionov skozi membrano celice ustvarja presežek vode, zato moramo nivo vode regulirati s krmiljenjem elektromagnetnega ventila EM1, s katerim presežek vode spustimo v skupni rezervoar sistema.

Delovanje elektrolizne celice je zelo odvisno tudi od temperature, zato je pri analizi učinkovitosti uporabljene bipolarnih plošč pomembno nadzorovati tudi temperaturo celice. Sistem hlajenja celice je v našem primeru izveden s pomočjo toplotnega izmenjevalnika v kisikovem separatorju. Toplotni izmenjevalnik je preko elektromagnetnega ventila EM3 priključen na vodovodno omrežje, krmiljenje ventila pa je pogojeno z informacijo o temperaturi iz dveh temperaturnih senzorjev (T1 in T2, tip TC74), ki sta nameščena na zunanjo steno separatorja (T1) in elektrolizne celice (2). Na ta način lahko dosežemo vzdrževanje konstantne temperature celice med delovanjem v relativno ozkem temperaturnem območju ($\Delta T = \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

Nadzor nad delovanjem vseh podsistemov izvaja mikrokontrolnik PIC 18F458, ki ga krmilimo s pomočjo osebnega računalnika z LabView programsko aplikacijo. Na ta način je poskrbljeno tudi za vizualni prikaz delovanja in stanja celice, shranjevanje izmerjenih veličin in krmiljenje napetostnega vira.

3. Bipolarna plošča za PEM elektrolizno celico

3.1. Materiali

Pri izbiri in konstrukcijski zasnovi sestavnih delov PEM elektrolizne celice je seveda poglobitnega pomena ustrezna izbira polimerne membrane. Tu bi v grobem lahko izbirali glede na predvideno temperaturno območje delovanja in prisotnost katalizatorja na eni ali obeh straneh membrane. Kljub obširnimi raziskavam materialov za membranski sestav MEA (*membrane electrode assembly*), je to področje praktično vezano le na nekaj ključnih globalnih dobaviteljev (3M, Dupont, Fumatech,...). Povsem drugače je pri konstrukciji bipolarnih plošč – pa naj si gre za plošče za elektrolizno celico ali pa gorivno celico – razvoj in analiza materialov za bipolarne plošče je v zadnjem času predmet številnih raziskav [6-10]. Ključni problem pri tem predstavlja pasivacija anodne površine bipolarne plošče, ki posledično poveča prehodno upornost in končno onemogoči normalno delovanje PEM elektrolizne celi-

ce. Materiali za bipolarne plošče morajo zato izkazovati visoko korozijsko odpornost, biti morajo kar se da dobro mehansko in termično stabilni, v stiku z elektrolitom pa ne sme priti do pasivacije anodne elektrodne površine. Največkrat na anodni strani uporabljamo ploščevino iz titana, ki je po navadi oplemenitena s platino, iridijevem dioksidom ali kakšnim drugim materialom iz platinske skupine kovin /11/. Poseben poudarek pri izbiri materialov je treba nameniti tudi katodni strani, kjer prevladujeta nerjavno jeklo in grafit. Slednji je npr. ključen za nemoteno tvorbo vodika v skladu z reakcijo (2) in ga na katodno stran vgrajujemo v obliki grafitnega papirja z mikro dopiranimi ogljikovimi zrcni. Tako na katodni strani ustvarimo tanko porozno plast (MPL, *micro porous layer*), skozi katero lahko prehaja vodik v plinastem stanju.

3.2. Vrsta in oblika distribucijskega polja

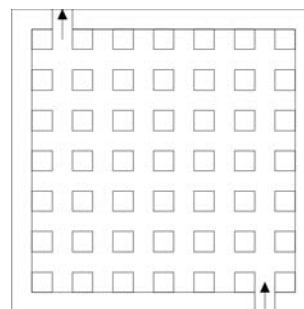
Poleg materialov membranskega elektrodnega sestava in materialov za bipolarne plošče pa je seveda za delovanje elektrolizne celice nadvse pomembna tudi konstrukcija same bipolarne plošče. Pri tem je treba imeti v mislih, da je pri zaporedni vezavi več samostojnih celic (slika 2) treba konstrukcijsko rešiti več medsebojno odvisnih sistemov. Namreč, poskrbeti je treba za dovajanje zadostne količine sveže vode (črpalka 1 na sliki 3), poskrbeti za dovod električne energije in odvod nastalih plinov na posamezni celici ter poskrbeti, da ob delovanju sestavljene elektrolizne celice ne prihaja do lokalnega pregrevanja (nazivna delovna temperatura na trgu dostopnih PEM elektroliznih celic je $\approx 70\text{ }^{\circ}\text{C}$). V tem pogledu je najbolj kritičen element pravzaprav PEM membrana (tako pri elektrolizni kot gorivni celici) – predmet intenzivnih raziskav je zato možnost dviga delovne temperature na okoli $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ in doseganje dolgotrajne stabilnosti /12/.

Pri konstrukciji bipolarnih plošč je tako možno izbirati med različnimi vrstami distribucijskega polja /13/, s čimer pa je seveda posledično določena tudi izbira materialov in tehnoloških postopkov za izdelavo bipolarnih plošč. V naših testiranjih smo se omejili na dve najpogostejše uporabljani vrsti distribucijskega polja (slika 4):

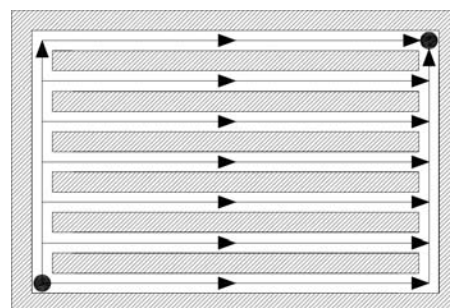
- prosto distribucijsko polje (*pin type*) in
- usmerjeno distribucijsko polje (serpentina).

Prvo vrsto distribucijskega polja lahko tehnološko izvedemo npr. z uporabo ekspandirane mreže iz titana, ki jo lahko nadalje na anodni strani oplemenitimo s prevleko IrO_2 ali kakšno drugo prevleko. Pri drugi vrsti distribucijskega polja je v nosilno strukturo (plošča iz plemenite kovine – npr. Nb, Ti) treba zarezati en ali več vzporednih kanalov, kar je npr. možno storiti s postopkom rezkanja z vodnim curkom.

Četudi je pri obravnavanju vrste distribucijskega polja predpostavljena pravokotna oblika polja, le-ta ne zagotavlja dobre hidrodinamike in je vzrok za zastajanje plina in s tem slabše delovanje elektrolizne celice. Študij oblike distribucijskega polja je posledično predmet številnih raziskav interdisciplinarno obarvanih raziskovalnih skupin /14-16/.



a)



a)

Slika 4: Vrsta distribucijskega polja pri bipolarni plošči za PEM elektrolizo: a) prosto polje b) usmerjeno polje.

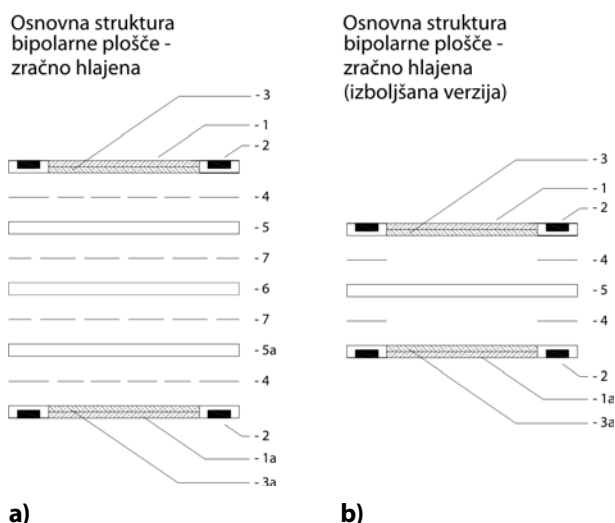
4. Eksperimentalni rezultati

Pri izdelavi bipolarne plošče za PEM elektrolizo smo pri prvih testiranjih uporabljali Metal-Core tehnologijo. Za anodno in katodno površino smo uporabili kovinski foliji iz titana in nerjavnega jekla, povezavo med končno elektrodo in notranjimi bakrenimi plastmi pa smo uspešno rešili z uporabo prevodnega lepila Ablebond (na sliki 5 je prikazana na ta način izdelana bipolarna plošča z usmerjenim distribucijskim poljem in aktivno površino 92 cm^2 ; dimenzije $7,6\text{ cm} \times 12,1\text{ cm}$). Kljub relativno vzpodbudnim začetnim rezultatom smo omenjeni tehnološki postopek opustili zaradi težavnega rezkanja folije iz titana, zalivanja notranjih hladilnih kanalov celice in slabega tesnjenja na delih, kjer je bila uporabljena prevodna pasta Ablebond.



Slika 5: Bipolarna plošča za PEM elektrolizo-izdelana z Metal-Core tehnologijo.

Nadaljnja testiranja smo izvedli z bipolarnimi ploščami, ki so bile izdelane s postopkom lepljenja predhodno obdelanih kovinskih plošč. Tu smo sprva uporabljali relativno kompleksno zgradbo z bakreno sredico in lepljenjem s prevodnim lepilom (slika 6a). Tudi v tem primeru je uporaba prevodnega lepila negativno vplivala na tesnjenje celice, zato smo tak pristop popolnoma opustili in prešli na bolj preprosto zgradbo, ki jo kaže slika 6b. Bakreno plast smo zamenjali s tanko pločevino iz titana (0,3 mm), lepljenje plošč pa smo izvedli s stiskanjem s prepregom pri 170 °C. Kasnejše preskušanje obeh sistemov je pokazalo, da vlogo bakrenega jedra prevzame kovinska struktura iz titana in nerjavnega jekla, s postopkom prepreg stiskanja pa smo odpravili slabo ali nezadostno tesnjenje, do katerega je prihajalo ob uporabi Ablebond prevodnega lepila.

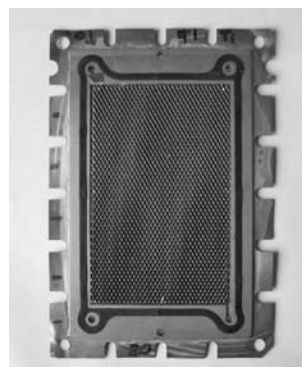


Legenda:

- 1 Ti mreža, tipG oplemenitena površina-anoda
- 1a SS pločevina, 0,15mm; 0,8 mm/0,8 mm
- 2 EPDM vloženo tesnilo
- 3 Ti mreža, tipG –anoda
- 3a SS mreža- katoda
- 4 prepreg
- 5 Ti pločevina 0,5mm
- 6 Cu pločevina 0,5mm
- 7 prevodna pasta Ablebond
- 5a SS pločevina 0,3 mm

Slika 6: Shematičen presek bipolarne plošče a) s Cu jedrom; b) izboljšana in poenostavljena izvedba.

Na sliki 7 je fotografija izdelane bipolarne plošče z bakrenim jedrom z aktivno membransko površino 92 cm² in tesnilom iz EPDM vulkanizirane gume. Na anodni strani bipolarne plošče je vgrajena ekspandirana mreža iz Ti pločevine (tip G) s prevleko IrO₂, katodna stran pa je izdelana iz mrežastega nerjavnega jekla tip 316. Glede na porozno strukturo na anodni in katodni strani lahko v tem primeru govorimo o distribucijskem polju s prostim pretokom.

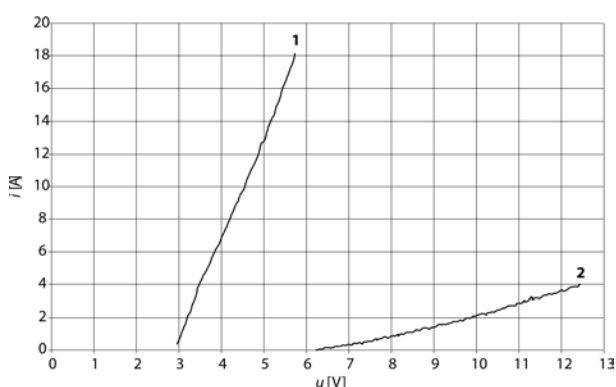


Slika 7: Bipolarna plošča z bakrenim jedrom; pogled na anodno stran.

V nadaljevanju so podrobneje analizirani rezultati testiranja elektrolizne celice s tremi bipolarnimi ploščami in dvema membranama MEA s skupno aktivno površino $2 \times 92 \text{ cm}^2$. Bipolarne plošče so bile izdelane po izboljšanem in preprostejšem postopku, notranji presek take bipolarne plošče kaže slika 6b. Na sliki 8 sta podani polarizacijski krivulji za dve celici z različnima membranama, in sicer:

- PEM membrana brez katalizatorja (F9100), katalizator IrO_2 je nanešen na Ti anodi in
- PEM membrana z obojestransko nanešenim katalizatorjem (N115).

Razvidno je, da je membrana z obojestransko nanešenim katalizatorjem (N115) v pogledu učinkovitosti delovanja elektrolizne celice in s tem večje količine proizvedenega vodika (večji tok elektrolize) bistveno boljše kot membrana brez katalizatorja (F9100). V tem primeru je katalizator sicer prisoten, a le kot prevleka na anodni strani bipolarne plošče. Pri uporabi katalizirane membrane (N115; krivulja 1) se kemijska reakcija razpada vode na vodik in kisik prične že pri napetosti $\approx 3 \text{ V}$ (torej $1,5 \text{ V}$ na celico), medtem ko je pri membrani F9100 (krivulja 2) ta napetost precej višja. V obeh primerih je bila delovna temperatura celice med testom $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, kar je relativno nizka vrednost. Kot bo razvidno iz rezultatov v nadaljevanju, je učinkovitost delovanja elektrolizne celice mogoče zvišati z zvišanjem delovne temperature. Vsekakor pa lahko na podlagi analize rezultatov testiranja zaključimo, da je pri konstrukciji elektrolizne celice za čim večjo proizvodnjo vodika smiselno uporabiti membrano z obojestranskim nanosom katalizatorja.



Legenda:

- 3x bipolarna plošča, 2x membrana (duPont - tip N115), pravokotno distribucijsko polje, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
- 3x bipolarna plošča, 2x membrana (Fumatech - tip F9100), pravokotno distribucijsko polje, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Slika 8: Vpliv membrane na polarizacijsko krivuljo.

Na začetku raziskav smo za obliko distribucijskega polja privzeli pravokotno obliko (slika 9a). Testiranje PEM

elektrolizne celice s to izvedbo so pokazala vrsto težav, predvsem problematično pa je bilo zaostajanje pretoka vode in kisika v kotnih predelih distribucijskega polja. Na osnovi dolgotrajnih preskusov smo zato oblikovali novo distribucijsko polje, kot je prikazano na sliki 9b.



a)

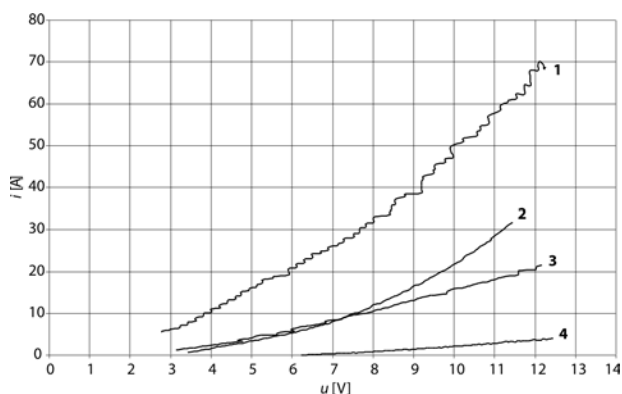
b)

Slika 9: Bipolarna plošča z a) pravokotno izvedbo distribucijskega polja in b) z izboljšano obliko distribucijskega polja.

Distribucijsko polje smo izdelali v obliki razpotegnjenega deltoida, kjer je vstop vode porazdeljen na 2 vstopna kanala. Voda se nato v poroznem sloju razporedi po celotnem preseku, kar onemogoči zaostajanje kot v primeru pravokotnega distribucijskega polja. Izstop vode in nastalega plina je mogoč skozi 4 izstopne kanale z različnim presekom.

Pri testiranju izboljšane oblike distribucijskega polja bipolarnih plošč smo uporabili nekatalizirano membrano (duPont N424), ki je v pogledu elektrokemijskih lastnosti enakovredna predhodno uporabljeni membrani F9100. Na podlagi primerjave polarizacijskih krivulj na sliki 10 lahko ugotovimo, da pri bipolarni plošči z izboljšanim distribucijskim poljem (krivulji 1 in 3) dosežemo bistveno boljše rezultate kot pri plošči s pravokotnim poljem (krivulja 2). Sestavljena elektrolizna celica z izboljšanim poljem ima tako npr. pri temperaturi $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (krivulja 3) skoraj identičen potek toka kot celica s pravokotnim distribucijskim poljem pri temperaturi $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (krivulja 2). Primerjava krivulj 2 in 4 (pravokotno polje) razkriva tudi veliko temperaturno odvisnost celice z nekatalizirano membrano – vsaj v pogledu minimalne napetosti za pričetek reakcije. Pri delovni temperaturi $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ je namreč napajalna napetost, potrebna za pričetek reakcije, $u \approx 6 \text{ V}$ (oziroma 3 V na posamezno celico), že pri delovni temperaturi $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ pa se te vrednosti praktično razpolovijo in s tem približajo teoretičnim vrednostim napetosti za razkroj vode.

Pri testiranju celice pri povišani delovni temperaturi ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) in izboljšanem polju (krivulja 1) je pri napajalni napetosti 12 V bila dosežena gostota toka $j \approx 0,8\text{ A/cm}^2$, s čimer se že približujemo standardnim vrednostim na trgu dostopnih elektroliznih enot z gostoto toka okoli 1 A/cm^2 .

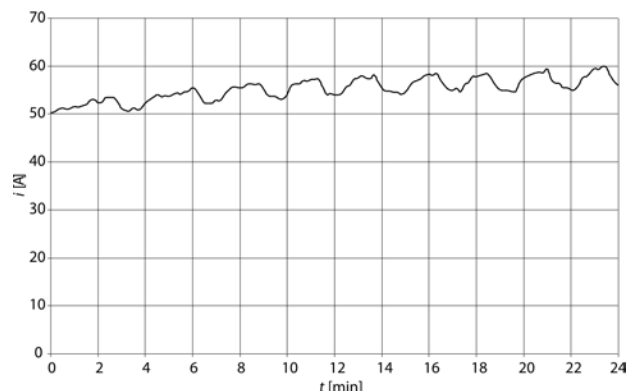


Legenda:

- 1 3x bipolarna plošča, 2x membrana (duPont - tip N424), deltoid distribucijsko polje, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 2 3x bipolarna plošča, 2x membrana (F9100), pravokotno distribucijsko polje, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 3 3x bipolarna plošča, 2x membrana (duPont - tip N424), deltoid distribucijsko polje, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 4 3x bipolarna plošča, 2x membrana (F9100), pravokotno distribucijsko polje, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Slika 10: Vpliv oblike distribucijskega polja na delovanje elektrolizne celice.

Predhodno podane polarizacijske krivulje smo dobili s postopnim spreminjanjem napetosti na sponkah napajalnega vira (korak spremembe napetosti $\Delta u = 100\text{ mV/s}$). Po meritvi polarizacijskih krivulj celice z izboljšanim distribucijskim poljem na njej oz. njenih podsklopih nismo zaznali kakršnihkoli poškodb in posledic, ki bi negativno vplivale na nadaljnje delovanje, zato smo izvedli tudi daljši test delovanja pri konstantni napajalni napetosti. Na sliki 11 je podan časovni potek toka elektrolizne celice s tremi bipolarnimi ploščami in z dvema membranama (tip N424), pri čemer smo celico priključili na napajalno napetost 11 V in pri tem vzdrževali delovno temperaturo celice $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri preizkusu smo dosegli enako povprečno vrednost toka, kot smo jo pri enaki napetosti dobili pri merjenju polarizacijske krivulje 1 na sliki 10. Zaključimo lahko, da je tako narejena elektrolizna celica primerna za dolgotrajnejše obratovanje, saj v času izvajanja testa in pri ponovljenih testiranjih ni prišlo do zmanjšanja učinkovitosti delovanja celice. Iz časovnega poteka je sicer razvidno nihanje toka, ki pa ga pripisujemo hladilnemu sistemu, s katerim lahko delovno temperaturo celice nastavljammo z natančnostjo $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Legenda:

3x bipolarna plošča, 2x membrana (duPont - tip N424), deltoid distribucijsko polje, napajalna napetost $U = 11\text{ V}$, delovna temperatura celice $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Slika 11: Časovni potek toka elektrolizne celice pri konstantni napajalni napetosti.

5. Sklep

V prispevku smo se osredotočili na prikaz naših raziskovalnih aktivnosti na področju generiranja vodika s pomočjo elektrolize vode v PEM elektrolizni celici. Učinkovitost elektrolizne celice je odvisna predvsem od dveh ključnih komponent, in sicer od PEM membrane in bipolarnih plošč. Naše raziskovalno delo je bilo usmerjeno predvsem na zasnovi in možne tehnološke prijeme pri izdelavi bipolarnih plošč, ki je, gledano s konstrukcijskega stališča, zelo kompleksen sistem. V ta namen smo zgradili tudi kontrolno-merilni sistem, s katerim je bilo možno voditi in nadzorovati elektrolizni postopek v skladu s predhodno zastavljenimi hipotezami.

V začetnih testiranjih smo uporabljali bipolarnih plošč, ki smo jih izdelali po postopku Metal-Core. Poleg nekaterih težav pri sami izdelavi (npr. zahtevno rezkanje ploščevine iz titana in nerjavnega jekla) smo tak postopek izdelave opustili tudi zaradi nezadostnega tesnjenja na mestih, kjer je bilo uporabljeno električno prevodno lepilo.

Nadaljnja testiranja smo izvedli z bipolarnimi ploščami, ki smo jih izdelali s tehnologijo visokotemperaturnega lepljenja in stiskanja (prepreg) kovinskih plošč iz titana in nerjavnega jekla. Pri tem smo se odločili za prsto distribucijsko polje na aktivni površini, kar smo dosegli z uporabo mreže iz ekspandirane titanove (anodna stran) in nerjavne ploščevine (katodna stran). Poleg tega smo klasično pravokotno obliko distribucijskega polja zamenjali za bolj učinkovito (podaljšan deltoid), s katero smo omogočili boljše odvajanje nastalih plinov z aktiv-

ne površine. Z izdelanimi bipolarnimi ploščami z izboljšano obliko distribucijskega polja in s PEM membrano brez katalizatorja smo pri sestavljeni elektrolizni celici (2, 3 oz. 4 membrane) ob povišani delovni temperaturi (do $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) uspeli doseči gostoto toka do $0,8\text{ A/cm}^2$. Glede na vzpodbudne začetne rezultate pričakujemo, da bo gostota toka v primeru uporabe katalizirane membrane preseгла vrednost 1 A/cm^2 , kar je primerljivo s sodobnimi elektroliznimi enotami na trgu.

Naše prihodnje raziskave bodo potekale v smeri optimizacije bipolarnih plošč z namenom zmanjšanja debeline in s tem mase plošč ob njihovi nezmanjšani učinkovitosti, kar bi se seveda neposredno odražalo na ceni izdelane elektrolizne celice. Poseben poudarek bo namenjen tudi nadaljnji analizi oblike distribucijskega polja in povezovalnih kanalov med posameznimi bipolarnimi ploščami.

Zahvala

V prispevku je bil del eksperimentalnih rezultatov pridobljen v okviru raziskovalnih projektov »H2PEM: Bipolarna plošča za reverzibilno pretvarjanje električne energije v kemično energijo vodika« in »HyMIV: Sistem gorivnih celic kot pomožni vir energije za zagotavljanje avtonomnosti vojaških vozil; podprojekt: Generiranje vodika z obnovljivimi viri energije za napajanje gorivnih celic«.

Literatura

- 1 S. A. Grigoriev, V. I. Porebsky, V. N. Fateev, "Pure Hydrogen Production by PEM Electrolysis for Hydrogen Energy," *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 31, 171-176, 2006.
- 2 P. Millet, D. Dragoe, S. Grigoriev, V. Fateev, C. Etievant, "GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission," *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4974-4982, 2009.
- 3 F. Marangio, M. Santarelli, M. Cali, "Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1143-1158, 2009.
- 4 F. Barbir, "PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources," *Solar Energy*, 78, 661-669, 2005.
- 5 M. Petkovšek, C. Zevnik, P. Kosmatin, P. Zajec, D. Vončina, "PEM elektrolizna celica - fizikalno ozadje delovanja," *Zbornik 17. mednarodne Elektrotehniške in računalniške konference ERK 2008*, 29.9. - 1.10. 2008, zv. A, str. 327-329, Portorož, Slovenija, 2008.
- 6 Y. Hung, K. M. El-Khatib, H. Tawfik, "Corrosion-resistant lightweight metallic bipolar plates for PEM fuel cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 445-447, 2005.
- 7 E. A. Cho, U. S. Jeon, H. Y. Ha, S. A. Hong, I. H. Oh, "Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, 125, 178-182, 2004.
- 8 H. Tawfika, Y. Hunga, D. Mahajan, "Metal bipolar plates for PEM fuel cell – A review," *Journal of Power Sources*, 163, 755-767, 2007.
- 9 J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, "A review of the latest developments in electrodes for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, 157, 28-34, 2006.
- 10 V. Mehta, J. S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," *Journal of Power Sources*, 114, 32-53, 2003.
- 11 S. S. Dhrab, K. Sopian, M. A. Alghoul, M. Y. Sulaiman, "Review of the membrane and bipolar plates materials for conventional and unitized regenerative fuel cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1663-1668, 2009.
- 12 B. Genorio, D. Strmcnik, R. Subbaraman, D. Tripkovic, G. Karapetrov, V. R. Stamenkovic, S. Pejovnik, N. M. Marković, "Selective catalysts for the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions by patterning of platinum with calix[4]arene molecules," *Nature Materials*, 9, 998-1003, 2010.
- 13 X. Li, I. Sabir, "Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs," *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 359-371, 2005.
- 14 J. Nie, Y. Chen, S. Cohen, B. D. Carter, R. F. Boehm, "Numerical and experimental study of three-dimensional fluid flow in the bipolar plate of a PEM electrolysis cell," *International Journal of Thermal Sciences*, 48, 1914-1922, 2009.
- 15 S. Grigoriev, P. Millet, S. A. Voloubuev, V. Fateev, "Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 11, 4968-4973, 2009.
- 16 P. Hu, L. Peng, W. Zhang, X. Lai, "Optimization design of slotted-interdigitated channel for stamped thin metal bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, 187, 407-414, 2009.

Arrived: 21. 03. 2011

Accepted: 26. 1. 2012